

Комп'ютерне моделювання в хімії, комп'ютерні методи синтезу нових речовин

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА
В БУФЕРНОЙ СИСТЕМЕ ХЛОРОВОДОРОДНАЯ КИСЛОТА –
ГЕКСАМЕТИЛЕНТЕТРАМИН – ВОДА

Чеботарёв А.Н., Хома Р.Е., Снигур Д.В., Трущ Е.В.

Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова, alexch@ukr.net

Гексаметиленetetрамин (ГМТА – $C_6H_{12}N_4$) широко применяется в аналитической практике в качестве компонента буферных сред при спектрофотометрическом определении Pd(II) [1], Pb [2], U(VI) [3] и Sc(III) [4]; спектрофлуорометрическом определении нуклеиновых кислот [5]; потенциометрическом определении бора в геологических материалах [6]; флуорометрическом определении Eu(III) [7] и нуклеиновых кислот [8]. При этом значение pH буферных сред колеблется в пределах $4,9 \div 7,6$.

Целью настоящей работы было разработка методики приготовления буферных растворов с заданным значением кислотности из водных растворов ГМТА и HCl при $20^\circ C$. Потенциометрические измерения выполняли на иономере И-130 в термостатируемой ячейке при постоянном перемешивании. Погрешность иономера составляла $\pm 0,05$ ед.рН. Индикаторным электродом служил стеклянный марки ЭСЛ-43-07; в качестве электрода сравнения использовали хлоридсеребряный ЭВЛ-1МЗ. Стандартизация pH-метрической установки осуществлялась с помощью стандартных буферных растворов. Каждое потенциометрическое измерение повторялось не менее 5 раз.

Зависимость pH буферной системы HCl – $C_6H_{12}N_4$ – H_2O от соотношения компонентов в ней изучали следующим образом. В мерную колбу емкостью 50,0 мл вносили определенный объем водного раствора ГМТА с концентрацией 1,00 М. Объем колбы доводили до метки 0,10 М HCl и измеряли pH полученного раствора. Результаты эксперимента представлены в виде зависимости $pH = f(C_{ГМТА}/C_{HCl})$ (рис. 1).

Анализируя полученную графическую зависимость следует отметить, что систему HCl – ГМТА – H_2O в качестве буферной можно использовать для поддержания pH в области $4,00 \div 7,00$. Величина pH зависит от соотношения и концентрации компонентов в системе.

ГМТА в водном растворе может существовать в молекулярной (свободной) и протонированной формах (уравнение 1).



где $K_{пр}$ – константа протонирования; K_a – константа аprotонирования ($pK_a = 5,13$ [9]).

Согласно условию материального баланса общая концентрация ГМТА ($C_{ГМТА}$, М) равна сумме равновесных концентраций его молекулярной ($[C_6H_{12}N_4]$) и протонированной форм ($[C_6H_{12}N_4H^+]$):

$$C_{ГМТА} = [C_6H_{12}N_4] + [C_6H_{12}N_4H^+]. \quad (2)$$

Учитывая процесс протонизации ГМТА (уравнение 1), связь его молекулярной формы с протонированной следует представить в виде:

$$[C_6H_{12}N_4] = \frac{[C_6H_{12}N_4H^+] \cdot K_a}{[H_3O^+]}. \quad (3)$$

Диссоциация воды описывается равновесием:



Произведение воды равно

$$K_w = [H_3O^+] \cdot [OH^-]. \quad (5)$$

Условие электронейтральности для раствора, содержащего одновременно хлороводородную кислоту и ГМТА, запишется в виде:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{Cl}^-] \quad (6)$$

Так как, хлороводородная кислота является сильной:



то равновесная концентрация хлорид-ионов в растворе ($[\text{Cl}^-]$) равна общей концентрации хлороводородной кислоты (C_{HCl}). Кроме того, $[\text{OH}^-] < [\text{H}_3\text{O}^+]$ в области $4,0 < \text{pH} < 7,0$; при этом в условиях приготовления вышеуказанных буферных систем $[\text{H}_3\text{O}^+] \ll [\text{Cl}^-]$. Таким образом, уравнение (6) примет вид:

$$[\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4\text{H}^+] \approx C_{\text{HCl}}. \quad (8)$$

Учитывая уравнение (8), общая концентрация ГМТА определяется как:

$$C_{\text{ГМТА}} \approx \frac{C_{\text{HCl}} \cdot K_a}{[\text{H}_3\text{O}^+]} + C_{\text{HCl}}. \quad (9)$$

Поделив левую и правую часть уравнения (9) на C_{HCl} имеем:

$$\frac{C_{\text{ГМТА}}}{C_{\text{HCl}}} \approx \frac{K_a}{[\text{H}_3\text{O}^+]} + 1. \quad (10)$$

Отнимем от обеих частей уравнения (10) единицу, а затем, их прологарифмировав, получаем:

$$\lg\left(\frac{C_{\text{ГМТА}}}{C_{\text{HCl}}} - 1\right) \approx -\lg[\text{H}_3\text{O}^+] + \lg K_a, \quad (11)$$

или после формальных преобразований:

$$\lg\left(\frac{C_{\text{ГМТА}}}{C_{\text{HCl}}} - 1\right) \approx \text{pH} - \text{p}K_a. \quad (12)$$

Для проверки вышеуказанных рассуждений путем обработки экспериментальных данных (рис. 1) получена графическая зависимость $\lg\left(\frac{C_{\text{ГМТА}}}{C_{\text{HCl}}} - 1\right) = f(\text{pH})$, представленная на

рис. 2. Согласно проведенным исследованиям зависимость $\lg\left(\frac{C_{\text{ГМТА}}}{C_{\text{HCl}}} - 1\right) = f(\text{pH})$ можно представить в линейном виде:

$$\lg\left(\frac{C_{\text{ГМТА}}}{C_{\text{HCl}}} - 1\right) = B \cdot \text{pH} - A, \quad (13)$$

где $A = 4,23$; $B = 0,90$; величина достоверности аппроксимации $R = 0,999$. Как показывает сопоставление уравнений (12) и (13), величина A (4,23) на 0,90 меньше, чем $\text{p}K_a$ (5,13); коэффициент B (0,90) отличается от 1,00 на 0,10.

Указанные несущественные отличия коэффициентов A и B в уравнении (13), полученных путем обработки экспериментальных данных, от ожидаемых $\text{p}K_a$ и 1,00 соответственно в уравнении (12), очевидно, связаны с выше сделанными допущениями. Следует отметить, что привлечение уравнения (13) позволяет с достаточно высокой

точностью (относительная ошибка составляет $\leq 3,20\%$) приготовить буферные растворы состава $\text{HCl} - \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 - \text{H}_2\text{O}$ с требуемым значением pH в области $4,50 \div 7,00$.

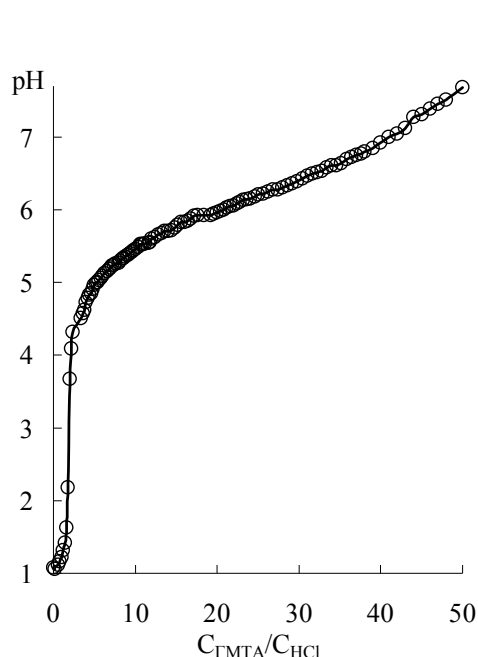


Рис. 1 - Зависимость pH буферных растворов $\text{HCl} - \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 - \text{H}_2\text{O}$ от соотношения концентраций компонентов ($\text{C}_{\text{GMTA}}/\text{C}_{\text{HCl}}$).

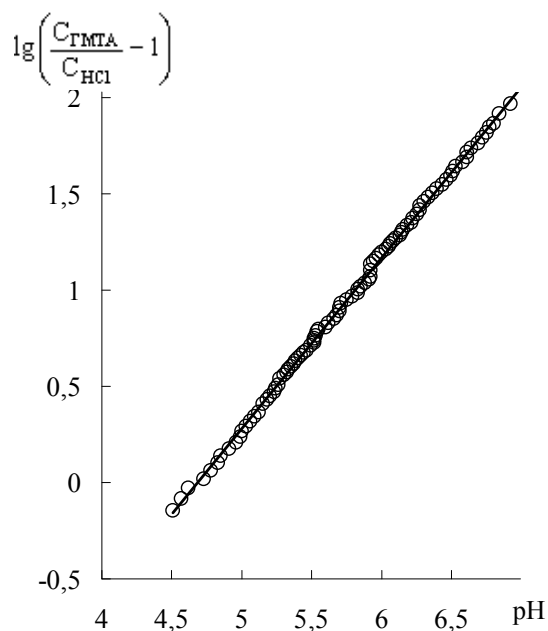


Рис. 2 – Зависимость $\lg\left(\frac{\text{C}_{\text{GMTA}}}{\text{C}_{\text{HCl}}} - 1\right)$ от pH в буферной системе $\text{HCl} - \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 - \text{H}_2\text{O}$.

1. *Pérez Trujillo J.P., Sosa Z., Arias J. J.* Spectrophotometric study of the complexation equilibria and the determination of palladium(II) with 4-(5'-methyl-3'-isoxazolylazo)-resorcinol // *Polyhedron*. – 1989. – Vol. 8, No 2. – P. 197-202.
2. *Kotrly S.* Photometric microtitrations. I Chelatometric determination of lead with dithizone as indicator // *Microchimica Acta* 1964. – Vol. 52, No 2-4, P. 407 – 413.
3. *Marsh S. F., Betts M. R., Rein J. E.* Determination of submicromolar amounts of uranium(VI) by compleximetric titration with pyridine-2,6-dicarboxylic acid // *Analytica Chimica Acta* 1980. – Vol. 119, No 2. – P. 401-404.
4. *Chan-il Park, Ki-Won Cha* Spectrophotometric Determination of Scandium(III) in Monazite after Separation Using Amberlite IRC 718 Chelating Resin // *Bull. Korean Chem. Soc.* 1999. - Vol. 20, No 12. – P. 1409-1412.
5. *Xiaoming Chen, Changqun Cai He 'an Luo, Guanghuo Zhang* Study on the resonance light-scattering spectrum of anionic dye xylenol orange-cetyltrimethylammonium-nucleic acids system and determination of nucleic acids at nanogram levels // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. – 2005. – Vol. 61, No 9. – P. 2215-2220.
6. *Friedrich Kluger, Christian Koeberl* Determination of boron at low abundance levels in geological materials with a tetrafluoroborate-selective electrode // *Analytica Chimica Acta* 1985. – Vol. 175. – P. 127-134.
7. *Ki-Won Cha, Chan-II Park, Kwang-Won Park* Determination of Glycine Based on Fluorimetric Enhancement of Eu(III)-TTA Complex // *Bull. Korean Chem. Soc.* 2002. - Vol. 23, No. 4.- P. 623-625
8. *Dong-Hui Li, Xian-Lan Chen, Ying Fang, Jin-Gou Xu* Determination of nucleic acids based on shifting the association equilibrium between tetrasulfonated aluminium phthalocyanine and Acridine Orange // *Analyst*. – 2001. – 126. – P. 518–522.
9. *Горновский И.Т., Назаренко Ю.П., Некряч Е.Ф.* Краткий справочник по химии. Киев: Наукова Думка, 1974. – 346.